

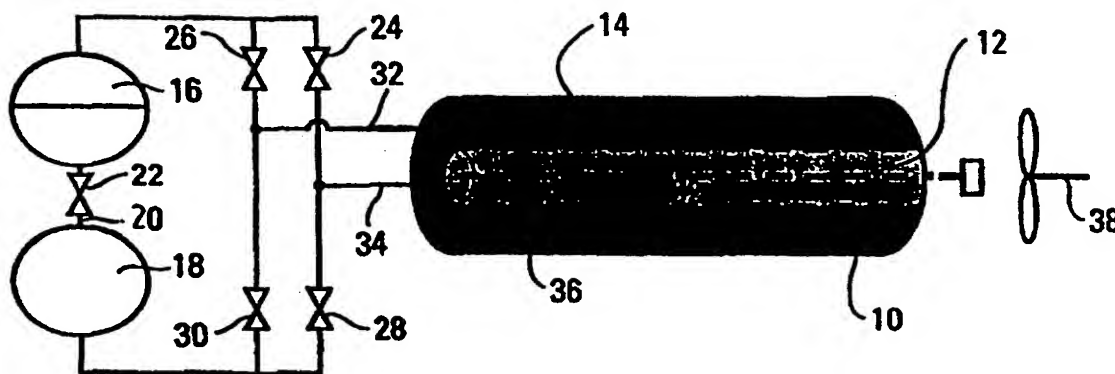


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : F25B 17/08, 35/04		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/40328
			(43) Date de publication internationale: 30 octobre 1997 (30.10.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00731 (22) Date de dépôt international: 24 avril 1997 (24.04.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/05265 25 avril 1996 (25.04.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF AQUITAINE [FR/FR]; Tour Elf - 2, place de la Coupole, F-92400 Courbevoie-La Défense 6 (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GOETZ, Vincent [FR/FR]; 48, rue des Augustins, F-66000 Perpignan (FR). SPINNER, Bernard [FR/FR]; 23, avenue du Maréchal-Joffre, F-66299 Corneilla-del-Vercol (FR). (74) Mandataire: TIMONEY, Charles; Elf Aquitaine Production, Dépt. Propriété Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris-La Défense Cédex (FR).		(81) Etats désignés: CA, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	

(54) Title: THERMOCHEMICAL DEVICE FOR PRODUCING COLD AND/OR HEAT

(54) Titre: DISPOSITIF THERMOCHIMIQUE POUR PRODUIRE DU FROID ET/OU DE LA CHALEUR



(57) Abstract

Device for producing by chemical reaction cold and/or heat, comprising two reactors (10; 12) containing each an associated salt (S1; S2) susceptible of reacting chemically with a gas and dispersed into a porous support, a housing (16) intended to receive the gas from the reactors (10, 12) and a housing (18) intended to deliver the gas to the reactors. According to the invention, the reactors (10; 12) are arranged in direct contact and in such a way that the heat transfer between each other takes place only by conduction. A process for implementing the chemical reactions between at least one salt and one gas within such a device to produce cold and/or heat is also disclosed.

(57) Abrégé

Dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur par réaction chimique comprenant deux réacteurs (10; 12) renfermant chacun un sel associé (S1; S2) susceptible de réagir chimiquement avec un gaz, et dispersé dans un support poreux, une enceinte (16) destinée à recevoir le gaz des réacteurs (10; 12) et une enceinte (18) destinée à délivrer le gaz aux réacteurs. Selon l'invention, les réacteurs (10; 12) sont disposés en contact direct et sont agencés afin que le transfert de chaleur entre eux se fasse uniquement par conduction. Un procédé de mise en oeuvre de réactions chimiques entre au moins un sel et un gaz, au sein d'un tel dispositif, pour produire du froid et/ou de la chaleur est également décrit.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

Dispositif thermochimique pour produire du froid
et/ou de la chaleur

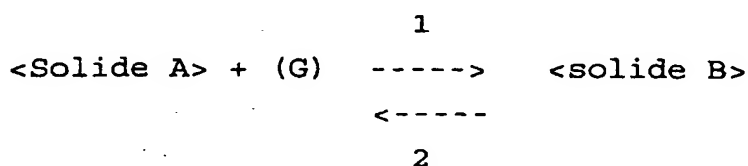
5

La présente invention concerne un dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur par réaction solide-gaz.

10 Le dispositif visé par l'invention est basé sur l'utilisation du système dit "pompe thermochimique", dont les caractéristiques principales sont les suivantes :

- on utilise, comme "moteur chimique" une réaction renversible entre un solide et un gaz du type :

15



20 La réaction est exothermique dans le sens 1, ce qui veut dire que dans ce sens, elle produit de la chaleur et endothermique dans le sens 2, c'est-à-dire que dans ce sens elle produit du froid.

Un tel système permet le stockage d'énergie sous forme chimique et présente des domaines d'application
25 variés.

De plus, un tel système permet la production, à partir d'une source de chaleur à la température T_s , de chaleur à la température T_u telle que :

$$T_u < T_s$$

30 Dans ce cas, le système est appelé "pompe à chaleur chimique".

Un tel système permet également la production, à partir d'une source de chaleur à la température $T's$, de chaleur à la température $T'u$ telle que :

35

$$T'u > T's$$

Dans ce cas, le système est appelé "thermo transformateur chimique".

Grâce à ce système, il est possible de produire de l'énergie frigorifique à partir d'une source de chaleur et de produire simultanément, à partir d'une source de chaleur à la température $T''s$, de la chaleur à la température $T''u$ ($T''u < T''s$) et de l'énergie frigorifique.

Suivant les cas, l'utilisation de la chaleur ou du froid produit est simultanée à la consommation d'énergie à haute température (Ts , $T's$, $T''s$) ou différée dans le temps (effet de stockage).

10 Du document EP-A-0.382.586, on connaît un dispositif pour la production de froid et/ou de chaleur par réaction solide/gaz, comportant deux réacteurs contenant chacun un sel différent susceptible de réagir chimiquement avec un gaz dans des domaines de température et de pression adaptés, un
15 évaporateur et un condensateur. Comme décrit dans ce document, le choix de deux sels placés différemment dans le diagramme de Clapeyron permet, au cours d'une des phases du cycle de fonctionnement, d'utiliser la chaleur de réaction de synthèse du sel situé dans le domaine haute température pour effectuer la réaction de décomposition (nécessitant un
20 apport d'énergie) du sel situé dans le domaine des basses températures. Ce transfert de chaleur qui s'effectue par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur circulant entre les deux réacteurs a pour effet d'améliorer l'efficacité
25 énergétique.

Cependant, cette efficacité améliorée du système ne satisfait pas totalement les exigences commerciales requises pour un tel système, par exemple, parce que le dispositif nécessite de nombreuses vannes de commande.

30 Du document FR A-2653.541 on connaît un dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur par réaction solide-gaz comprenant des chambres de réaction contenant chacune un sel différent susceptible de réagir avec un gaz dans des domaines de température et de pression adaptés, un
35 évaporateur et un condensateur. Le déroulement du cycle de fonctionnement permet, comme dans le cas du document EP-A-0.382.586, d'effectuer une phase de récupération d'énergie interne entre les deux réacteurs solide-gaz. Toutefois, dans

ce cas, la gestion du cycle thermodynamique de fonctionnement, et notamment la phase de récupération, sont assurées par l'utilisation de plusieurs caloducs gravitationnels.

5 La présente invention a donc pour objet un dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur par réaction solide-gaz, qui est performant mais qui nécessite un nombre réduit de vannes ou de dispositifs annexes assurant le transfert de chaleur.

10 Pour répondre à cet objectif, l'invention propose un dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur par réaction chimique comprenant deux réacteurs renfermant chacun un sel associé (S1 ; S2) susceptible de réagir chimiquement avec un gaz, et dispersé dans un support
15 poreux, une enceinte destinée à recevoir le gaz des réacteurs et une enceinte destinée à délivrer le gaz aux réacteurs caractérisé en ce que les réacteurs sont disposés en contact direct et sont agencés afin que le transfert de chaleur entre eux se fasse uniquement par conduction.

20 La présente invention propose également un procédé ~~de mise en oeuvre de réactions chimiques entre au moins un sel et un gaz au sein d'un dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur, le dispositif comprenant deux réacteurs renfermant chacun un sel associé, disposé dans un support~~
25 poreux, une enceinte destinée à recevoir le gaz des réacteurs, et une enceinte destinée à délivrer le gaz aux réacteurs, le procédé comprenant les étapes qui consistent à :

- faire évoluer un premier réacteur, en faisant
30 réagir son sel avec le gaz, entre la pression de l'enceinte destinée à recevoir le gaz et la pression de l'enceinte destinée à délivrer le gaz, et simultanément,

- faire évoluer le second réacteur, en faisant réagir son sel avec le gaz, entre la pression de l'enceinte
35 destinée à recevoir le gaz et une pression inférieure à celle de l'enceinte destinée à délivrer le gaz au premier réacteur.

Les avantages, ainsi que le fonctionnement de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description suivante faite d'une manière non limitative en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- 5 - la figure 1 est une vue schématique d'un dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur, selon l'invention ; et
- les figures 2 à 7 représentent chacune un diagramme de Clapeyron illustrant le fonctionnement de dispositifs selon l'invention.

Sur la figure 1 est représenté un dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur, selon l'invention, comprenant deux chambres de réaction, ou réacteurs, 10 ; 12, qui, dans l'exemple illustré, sont cylindriques, l'un des réacteurs, ici 12, de diamètre plus faible, étant disposé, sensiblement coaxialement à l'intérieur de l'autre réacteur 10. Les deux réacteurs ont la même longueur axiale et sont séparés par une paroi 14, non poreuse.

Le dispositif comprend, en outre, un condenseur 16 et un évaporateur 18 reliés par un conduit 20 muni d'un détendeur 22. Le condenseur et l'évaporateur 18 forment, ainsi, des enceintes destinées à recevoir et à libérer le gaz respectivement. Un ensemble de quatre vannes 24, 26, 28 et 30, permet de relier l'un ou l'autre des réacteurs 10, 12, sélectivement au condenseur 16 et à l'évaporateur 18, par l'intermédiaire de conduits 32 et 34. Dans l'exemple présenté figure 1, une résistance électrique 36 est disposée axialement à l'intérieur du réacteur 12 permettant de chauffer sélectivement celui-ci. Toutefois, le principe de fonctionnement du procédé s'applique évidemment à tout autre mode de chauffage du réacteur 12 qui peut, à titre d'exemples non limitatifs, consister en un brûleur à gaz, une circulation de fluide caloporteur à l'intérieur d'un conduit, ou un phénomène de condensation d'un fluide contenu dans un caloduc.

Enfin, le dispositif comprend, de plus, un ventilateur 38, disposé à une extrémité des réacteurs 10 et 12 permettant de les refroidir sélectivement. Là aussi, le

mode de refroidissement ne constitue qu'un exemple destiné à illustrer le fonctionnement du procédé et tout autre type de refroidissement peut également être utilisé sans modifier le déroulement des différentes phases du cycle.

5 Les réacteurs 10 et 12 sont chacun munis d'un sel, respectivement S1 et S2, mélangé avec, ou dispersé dans un support poreux. Dans un mode de réalisation préféré, le support poreux comprend du graphite expansé recomprimé de densité se trouvant entre 0,05 et 0,5.

10 Le fonctionnement du dispositif sera maintenant décrit en se référant aux diagrammes de Clapeyron des figures 2 à 5.

L'état initial du cycle de fonctionnement du dispositif est représenté sur le diagramme de la figure 2. A
15 cet instant, les deux sels S1 et S2 ont effectué leur décomposition et se trouvent à la pression du condenseur 16, Pcond. La résistance électrique 36, en contact direct avec le sel S2, est sous tension et impose au sel S2 une température haute Th. Le ventilateur 38 est coupé. Le sel
20 S1, disposé autour du réacteur 12 contenant le sel S2, est chauffé par celui-ci jusqu'à une température se trouvant entre Th et sa température d'équilibre à la pression du condenseur 16, Teq S1 (Pcond). Les positions des réacteurs 10 et 12 sont représentées sur la figure 2 par des points
25 10, 12.

La première étape du procédé de mise en oeuvre du dispositif selon l'invention est représentée sur la figure 3. Lors de cette étape, la résistance électrique 36 est coupée et le ventilateur 38 est mis en marche.

30 Le refroidissement du réacteur 10 contenant le sel S1 entraîne une diminution de sa température. Aussi, il traverse sa droite d'équilibre et passe en condition de synthèse. Il est alors isolé du condenseur. De ce fait la chute de température du réacteur 10 s'accompagne d'une
35 diminution de sa pression, le sel suivant sa droite d'équilibre. Lorsque la pression du réacteur 10 atteint la pression Pévap de l'évaporateur 18, ceux-ci sont mis en communication en ouvrant la vanne 30, les autres vannes

restant fermées. Le sel S1 effectue sa réaction de synthèse impliquant une production de froid par évaporation à Tévap.

Le réacteur 12 contenant le sel S2 étant en contact thermique avec S1 par la paroi 14, le refroidissement du réacteur 10 contenant le sel S1 entraîne le refroidissement du sel S2 qui traverse sa droite d'équilibre et passe en condition de synthèse. Le réacteur 12 est alors isolé du condenseur 16. De ce fait, la chute de température du réacteur 12 s'accompagne d'une diminution de sa pression, le sel S2 suivant sa droite d'équilibre. Le réacteur 12 se trouve, alors, à une pression inférieure à celle (Pévap) de l'évaporateur 18.

Durant la phase de synthèse du sel S1 le réacteur 12 contenant le sel S2 reste isolé de l'évaporateur 18, par la fermeture des vannes, empêchant ainsi toute réaction. Il reste donc sur sa droite d'équilibre et du fait du contact thermique, par la paroi 14, avec l'intérieur du réacteur 10 contenant le sel S1, se trouve à une température proche de $T_{eqS1}(P_{évap})$.

La deuxième étape du procédé est représentée sur la figure 4. Lors de cette étape, le ventilateur 38 est arrêté. Le réacteur 12 contenant le sel S2 est mis en communication avec l'évaporateur plaçant ainsi le sel en condition de synthèse. La production de chaleur due à la réaction provoque la remontée en température de S2 qui se trouve alors à la pression Pévap et à une température proche de $T_{eqS2}(P_{évap})$. La synthèse de S2 provoque par évaporation une production de froid à Tévap.

Le réacteur 10 contenant le sel S1 étant en contact thermique avec le réacteur 12 par la paroi 14, la remontée de température du sel S2 entraîne l'augmentation de température du sel S1. Le sel S1 traverse sa droite d'équilibre et se trouve en condition de décomposition. Le réacteur 10 est alors isolé de l'évaporateur. De ce fait, l'augmentation de température du sel S1 s'accompagne d'une augmentation de pression, le sel suivant sa droite d'équilibre. Lorsque la pression du sel S1 atteint la pression du condenseur 16, ceux-ci sont mis en communication

en ouvrant la vanne 26. Le sel S1 effectue sa décomposition, l'énergie nécessaire à la réaction étant directement apportée par contact thermique par la synthèse exothermique du sel S2.

5 Ensuite, on passe à la troisième étape du procédé de mise en oeuvre du dispositif, représentée sur la figure 5.

Au début de cette étape, la résistance électrique 36 est mise sous tension.

10 Le sel S2 est ainsi réchauffé, traversant sa droite d'équilibre et se trouvant en condition de décomposition. Le réacteur 12 est alors isolé de l'évaporateur. De ce fait l'augmentation de température du sel S2 s'accompagne d'une augmentation de pression, le sel suivant sa droite d'équilibre. Lorsque la pression du sel S2 atteint la
15 pression du condenseur 16 Pcond, ceux-ci sont mis en communication en ouvrant la vanne 24, les autres vannes restant fermées. Le sel S2 du réacteur 12, effectue sa décomposition.

20 Durant cette phase, le réacteur dont le sel S1 a déjà effectué sa décomposition, reste en communication avec le condenseur 16 qui impose sa pression Pcond. Du fait du contact thermique entre les réacteurs 10 et 12, le réacteur 10 est réchauffé de $T_{eqS1}(P_{cond})$ à une température proche de $T_{eqS2}(P_{cond})$.

25 Sur le cycle complet on effectue deux effets utiles de production de froid par évaporation correspondant aux synthèses des sels S1 et S2, et l'on fournit une quantité d'énergie correspondant à une seule décomposition (décomposition du sel S2). En négligeant les termes de
30 chaleur sensible le calcul du COP idéal du cycle conduit donc à :

$$\text{COP idéal} = \frac{2 \cdot \Delta H_{\text{évap}}}{\Delta H_{\text{réaction}}}$$

35 Ce mode de récupération interne par contact thermique direct entre des sels placés différemment dans le diagramme de Clapeyron peut aisément être étendu au cas de trois sels réactifs S1 S2 et S3. Dans ce cas les réacteurs contenant les sels réactifs seront constitués de trois

enceintes coaxiales. L'enceinte de diamètre le plus faible contient le sel réagissant à haute température (S3), l'enceinte extérieure contient le sel réagissant à basse température (S1) et l'enceinte disposée entre les deux
5 enceintes précédentes contient le sel réagissant à une température intermédiaire (S2). Dans le cas de l'utilisation de trois sels, le cycle, qui comprend une étape supplémentaire, permet d'effectuer trois effets utiles de production de froid par évaporation correspondant aux
10 synthèses des sels S1 S2 et S3. Une quantité d'énergie correspondant à la décomposition du sel S3 est fournie.

Pour compléter la description précédente, on donne, ci-après, à titre non limitatif, deux exemples de mise en oeuvre du procédé selon l'invention. Les figures 6 et 7
15 représentent chacune un diagramme de Clapeyron analogue à ceux des figures 2 à 5.

Le procédé schématisé sur la figure 6 est destiné à produire du froid à un niveau de température de 5°C qui est adapté à la climatisation, la température ambiante étant de
20 35°C. Le premier réacteur 10 contient du SrCl_2 qui réagit avec 7 moles d'ammoniac. Le deuxième réacteur 12 contient du FeCl_2 qui présente un coefficient de stoechiométrie égal à 4. Sur la figure 6 sont indiquées en caractère gras les températures d'équilibre des deux sels aux pressions
25 d'évaporation et de condensation, ainsi que leurs positions au cours des trois étapes qui caractérisent le déroulement du cycle de fonctionnement.

Sur la figure 7 est schématisé un procédé permettant de produire du froid à un niveau de température de -20°C. Ce
30 procédé est particulièrement adapté à la congélation avec une température ambiante de 35°C. Le premier réacteur 10 contient du MnCl_2 qui réagit avec 4 moles d'ammoniac. Le deuxième réacteur 12 contient du NiCl_2 qui présente un coefficient de stoechiométrie égal à 4. Sur la figure sont
35 indiquées en caractère gras les températures d'équilibre de ces deux sels aux pressions d'évaporation et de condensation, ainsi que leurs positions au cours des trois

étapes qui caractérisent le déroulement du cycle de fonctionnement.

5 Dans un mode de réalisation alternatif, le condenseur 16 et l'évaporateur 18 peuvent être remplacés, chacun, par un réacteur, analogue aux réacteurs 10, 12. Les réacteurs forment respectivement une enceinte destinée à recevoir le gaz, et une enceinte destinée à délivrer le gaz aux réacteurs (10, 12).

REVENDICATIONS

- 1 - Dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur par réaction chimique comprenant deux réacteurs (10 ; 12) renfermant chacun un sel associé (S1 ; S2) susceptible de réagir chimiquement avec un gaz, et dispersé dans un support poreux, une enceinte (16) destinée à recevoir le gaz des réacteurs (10 ; 12) et une enceinte (18) destinée à délivrer le gaz aux réacteurs caractérisé en ce que les réacteurs (10 ; 12) sont disposés en contact direct et sont agencés afin que le transfert de chaleur entre eux se fasse uniquement par conduction.
- 2 - Dispositif selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'un des réacteurs (12) est disposé à l'intérieur de l'autre réacteur (10).
- 3 - Dispositif selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'enceinte destinée à recevoir le gaz des réacteurs (10 ; 12) comprend un condenseur (16), ~~l'enceinte destinée à délivrer le gaz aux réacteurs~~ comprenant un évaporateur (18).
- 4 - Dispositif selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'enceinte destinée à recevoir le gaz des réacteurs (10 ; 12) et l'enceinte destinée à délivrer le gaz aux réacteurs comprennent chacun un réacteur associé (16 ; 18).
- 5 - Procédé de mise en oeuvre de réactions chimiques entre au moins un sel et un gaz au sein d'un dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur, le dispositif comprenant deux réacteurs renfermant chacun un sel associé, disposé dans un support poreux, une enceinte destinée à recevoir le gaz des réacteurs, et une enceinte destinée à délivrer le gaz aux réacteurs, le procédé comprenant les étapes qui consistent à :

- faire évoluer un premier réacteur, en faisant réagir son sel avec le gaz, entre la pression de l'enceinte destinée à recevoir le gaz et la pression de l'enceinte destinée à délivrer le gaz, et simultanément,

5 - faire évoluer le second réacteur, en faisant réagir son sel avec le gaz, entre la pression de l'enceinte destinée à recevoir le gaz et une pression inférieure à celle de l'enceinte destinée à délivrer le gaz au premier réacteur.

10

15

20

25

30

35

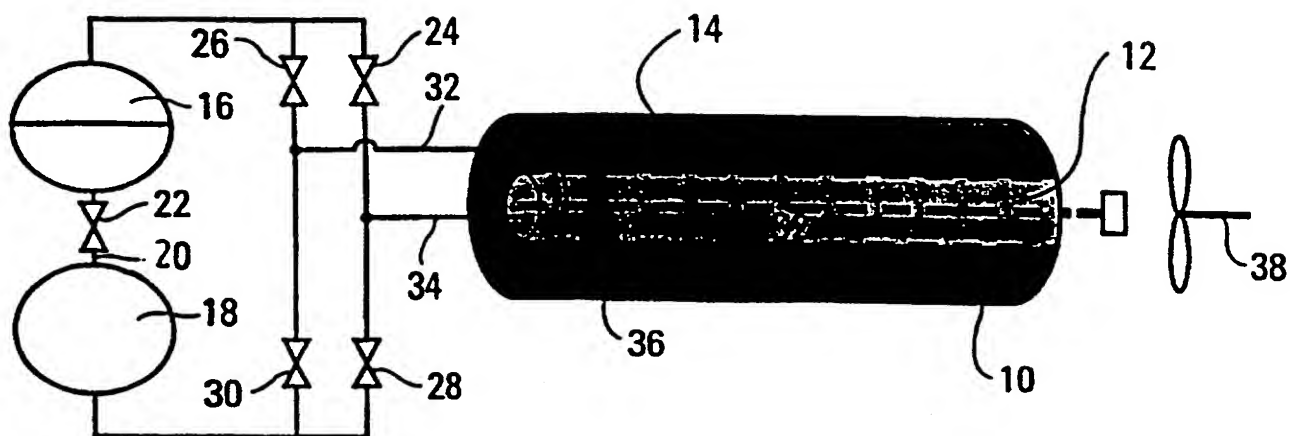


Fig.1

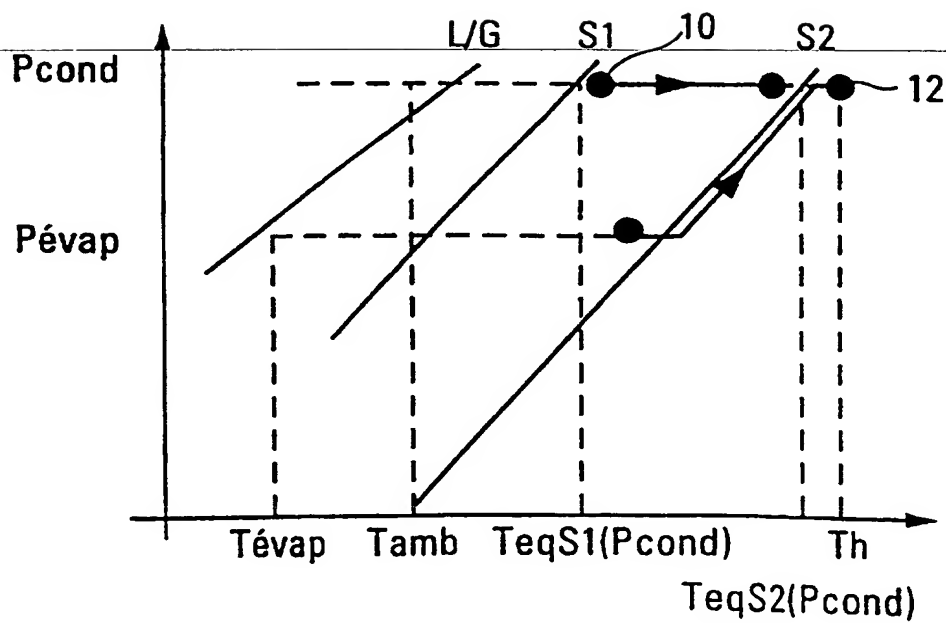


Fig.5

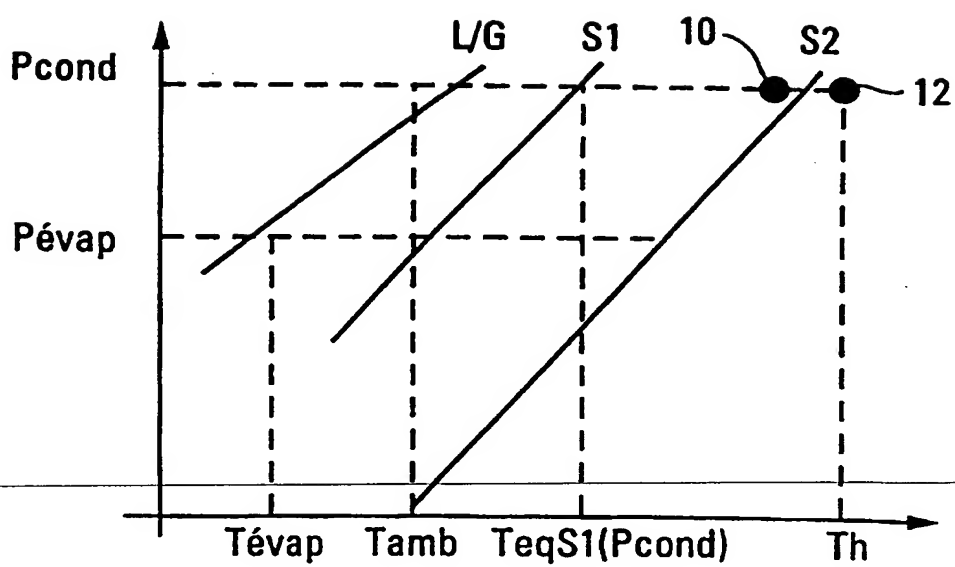


Fig.2

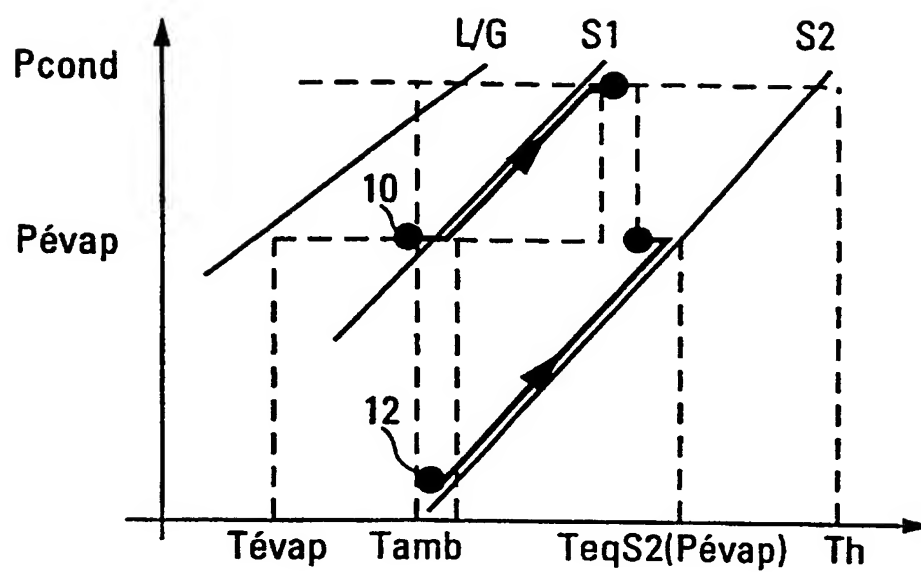


Fig.4

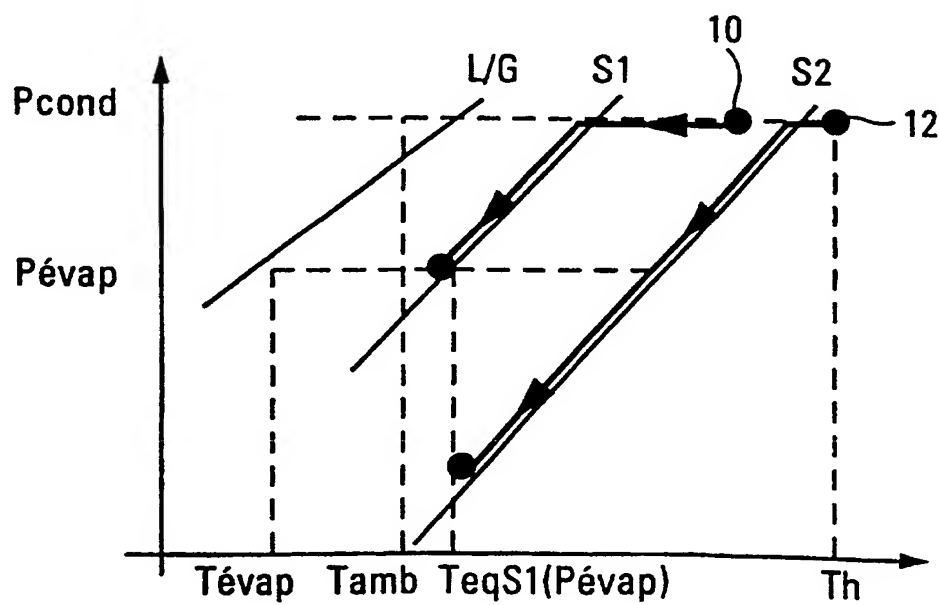


Fig.3

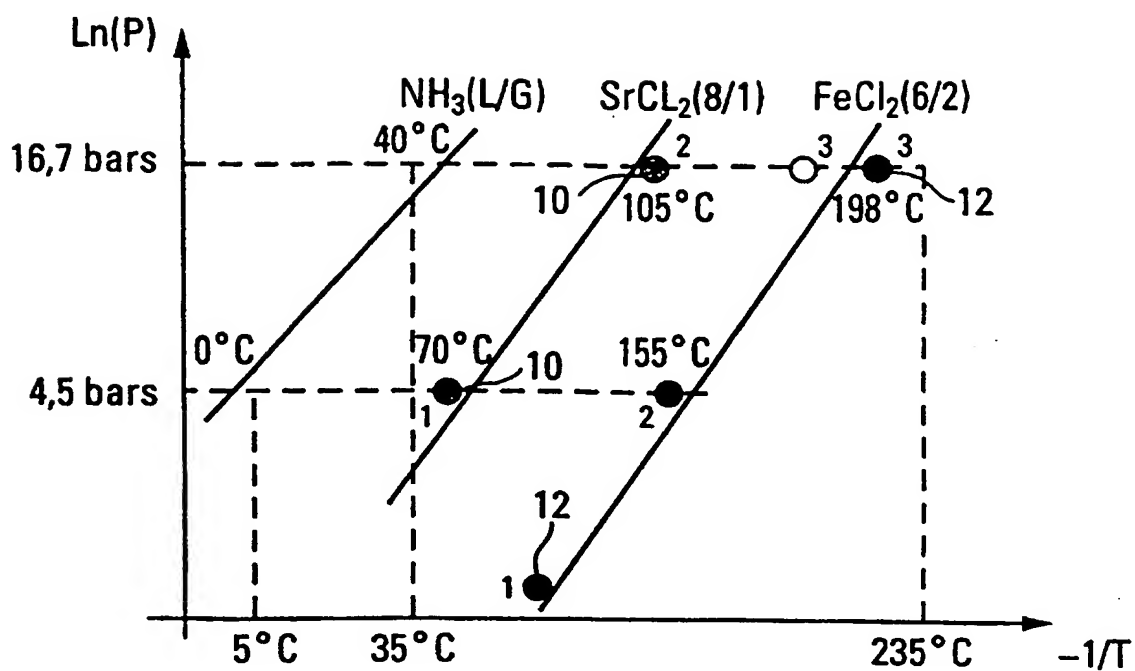


Fig.6

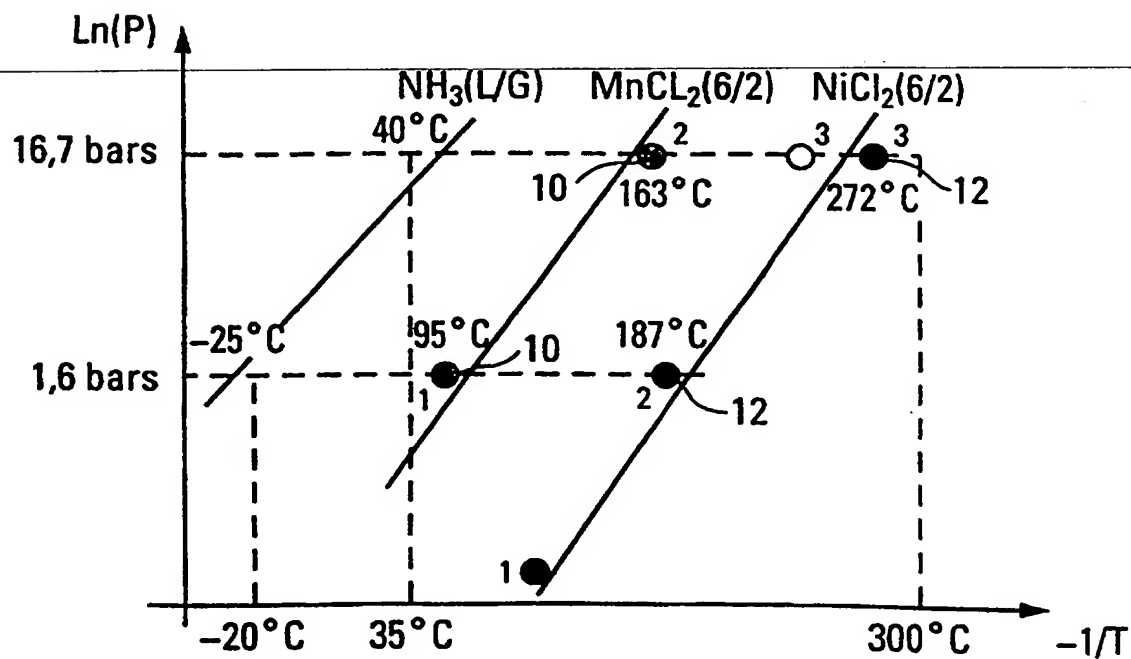


Fig.7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 97/00731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 F25B17/08 F25B35/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 F25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 291 942 A (RYAN) 8 March 1994 see column 3, line 26 - column 5, line 52; figure 1	1-3,5
Y	--- WO 91 15292 A (ELF AQUITAINE) 17 October 1991 see the whole document	1-3,5
A	--- US 2 353 714 A (ERLAND AF KLEEN) 18 July 1944 see page 1, right-hand column, line 30 - page 3, right-hand column, line 42; figures 1,2	1-3,5
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 31 July 1997	Date of mailing of the international search report 0 4. 08. 97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Boets, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/FR 97/00731

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 382 586 A (ELF AQUITAINE) 16 August 1990 cited in the application see page 5, line 27 - page 6, line 35; figures 9-11 ---	1,4,5
A	EP 0 515 865 A (BAYERISCHE MOTOREN WERKE) 2 December 1992 ---	
A	US 4 875 346 A (JONES) 24 October 1989 ---	
A	US 1 972 426 A (NOEBEL) 4 September 1934 ---	
A	US 1 854 589 A (KEYES) 19 April 1932 ---	
A	US 5 396 775 A (ROCKENFELLER) 14 March 1995 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 97/00731

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5291942 A	08-03-94	NONE	
WO 9115292 A	17-10-91	CA 2060518 A DE 69100329 D DE 69100329 T EP 0477343 A ES 2060381 T JP 2578545 B JP 4506631 T US 5283219 A	12-10-91 07-10-93 17-03-94 01-04-92 16-11-94 05-02-97 19-11-92 01-02-94
US 2353714 A	18-07-44	NONE	
EP 0382586 A	16-08-90	FR 2642509 A CA 2007451 A,C DE 69007652 D DE 69007652 T ES 2054276 T JP 2230067 A US 5057132 A	03-08-90 11-07-90 05-05-94 20-10-94 01-08-94 12-09-90 15-10-91
EP 0515865 A	02-12-92	DE 4117337 A DE 4117338 A	03-12-92 03-12-92
US 4875346 A	24-10-89	NONE	
US 1972426 A	04-09-34	NONE	
US 1854589 A	19-04-32	NONE	
US 5396775 A	14-03-95	US 5271239 A US 5161389 A US 5186020 A US 5628205 A AU 668104 B AU 2565692 A CA 2121790 A EP 0613611 A JP 7501394 T NZ 244267 A	21-12-93 10-11-92 16-02-93 13-05-97 26-04-96 15-06-93 27-05-93 07-09-94 09-02-95 26-08-94

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/00731

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5396775 A		WO 9310654 A	27-05-93
		US 5477706 A	26-12-95
		AU 653568 B	06-10-94
		AU 9076291 A	11-06-92
		CA 2090607 A	14-05-92
		EP 0557460 A	01-09-93
		EP 0763701 A	19-03-97
		JP 6502715 T	24-03-94
		WO 9208934 A	29-05-92
		AU 653791 B	13-10-94
		AU 1327292 A	27-08-92
		CA 2075301 A	24-07-92
		EP 0521148 A	07-01-93
		NZ 241295 A	26-08-94
		WO 9213244 A	06-08-92

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D Internationale No
PCT/FR 97/00731

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 F25B17/08 F25B35/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 F25B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 291 942 A (RYAN) 8 mars 1994 voir colonne 3, ligne 26 - colonne 5, ligne 52; figure 1	1-3,5
Y	WO 91 15292 A (ELF AQUITAINE) 17 octobre 1991 voir le document en entier	1-3,5
A	US 2 353 714 A (ERLAND AF KLEEN) 18 juillet 1944 voir page 1, colonne de droite, ligne 30 - page 3, colonne de droite, ligne 42; figures 1,2	1-3,5

	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 juillet 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04.08.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Boets, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 97/00731

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 382 586 A (ELF AQUITAINE) 16 août 1990 cité dans la demande voir page 5, ligne 27 - page 6, ligne 35; figures 9-11 ---	1,4,5
A	EP 0 515 865 A (BAYERISCHE MOTOREN WERKE) 2 décembre 1992 ---	
A	US 4 875 346 A (JONES) 24 octobre 1989 ---	
A	US 1 972 426 A (NOEBEL) 4 septembre 1934 ---	
A	US 1 854 589 A (KEYES) 19 avril 1932 ---	
A	US 5 396 775 A (ROCKENFELLER) 14 mars 1995 -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document Internationale No

PCT/FR 97/00731

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5291942 A	08-03-94	AUCUN	
WO 9115292 A	17-10-91	CA 2060518 A DE 69100329 D DE 69100329 T EP 0477343 A ES 2060381 T JP 2578545 B JP 4506631 T US 5283219 A	12-10-91 07-10-93 17-03-94 01-04-92 16-11-94 05-02-97 19-11-92 01-02-94
US 2353714 A	18-07-44	AUCUN	
EP 0382586 A	16-08-90	FR 2642509 A CA 2007451 A,C DE 69007652 D DE 69007652 T ES 2054276 T JP 2230067 A US 5057132 A	03-08-90 11-07-90 05-05-94 20-10-94 01-08-94 12-09-90 15-10-91
EP 0515865 A	02-12-92	DE 4117337 A DE 4117338 A	03-12-92 03-12-92
US 4875346 A	24-10-89	AUCUN	
US 1972426 A	04-09-34	AUCUN	
US 1854589 A	19-04-32	AUCUN	
US 5396775 A	14-03-95	US 5271239 A US 5161389 A US 5186020 A US 5628205 A AU 668104 B AU 2565692 A CA 2121790 A EP 0613611 A JP 7501394 T NZ 244267 A	21-12-93 10-11-92 16-02-93 13-05-97 26-04-96 15-06-93 27-05-93 07-09-94 09-02-95 26-08-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 97/00731

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5396775 A		WO 9310654 A	27-05-93
		US 5477706 A	26-12-95
		AU 653568 B	06-10-94
		AU 9076291 A	11-06-92
		CA 2090607 A	14-05-92
		EP 0557460 A	01-09-93
		EP 0763701 A	19-03-97
		JP 6502715 T	24-03-94
		WO 9208934 A	29-05-92
		AU 653791 B	13-10-94
		AU 1327292 A	27-08-92
		CA 2075301 A	24-07-92
		EP 0521148 A	07-01-93
		NZ 241295 A	26-08-94
		WO 9213244 A	06-08-92

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)